BAUXITES

analyses CNT

D'Achiardi

Giovanni D'Achiardi — *Analisi di alcuni minerali bauxitici italiani.*

Nelle analisi dei minerali bauxitici si segue generalmente il metodo dell'attacco con acido solforico diluito e il Laur parlando della bauxite tipica di Baux dice che: " *this bauxite possessed a remarkable property, namely, it was easily and energetically attacked by sulphuric acid* „ (1). In tali minerali la presenza del titanio si può dire costante e il Mattirolo (2) nota che in taluni casi potrebbe forse agevolmente ricavarsi come secondo prodotto industriale. Ora nell'attacco con acido solforico diluito (1,6 dens.) il Sainte Claire Deville (3) dice che esso passa in soluzione e giova separarlo dall'alluminio e dal ferro; il Formenti aggiunge che se nell'attacco si arrivi all'ebollizione un poco di titanio precipita (4). L'Aichino (5), invece, nota come con l'attacco con acido solforico diluito del proprio volume d'acqua il titanio non passi generalmente in soluzione, ma rimanga nel residuo insolubile, salvo alcuni casi in cui vi resta solo parzialmente.

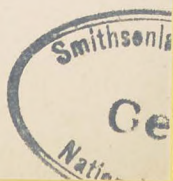
Quindi il comportamento dei minerali titaniferi con l'acido solforico non è certo molto sicuro e il vario modo di comportarsi credo dipenda soprattutto dallo stato in cui il titanio si trova nei diversi minerali. Nè a me sembra giusta l'osservazione fatta dal Formenti che, cioè, adoprando acido solforico di densità diversa dai 54 Baumé e specialmente se più diluito, una parte o tutto il titanio rimanga per questo nel residuo insolubile, poichè dopo un trattamento a caldo ripetuto per 3 giorni consecutivi, come è da lui consigliato, io credo che l'acido solforico anche se più diluito arriverà assai facilmente ai 54 Baumé e andrà anche più oltre nella sua concentrazione. Aggiungerò che per le prove da me fatte sui minerali bauxitici analizzati ho sempre trovato che la massima parte del titanio resta indietro come residuo insolubile; ma in parte anche passa in soluzione, onde la necessità di fare per due trattamenti la sua determinazione.

(1) *The bauxites: a study of a new mineralogical family.* Trans. Amer. Inst. of Min. Engin., vol. XXIV, pag. 234. New-York, 1895.

(2) *Bauxiti italiane.* Rass. Min , vol. XIV, n.° 15, pag. 229. Torino, 1901.

(3) *De la présence du vanadium dans un mineral alumineux du Midi de la France. Etude analytique sur les matières alumineuses.* An. d. Chim. et de Phys., 3.° sér., t. LXI, pag. 309. Paris, 1861.

(4) *Analisi di vere bauxiti italiane.* Gazz. chim. it. Anno XXXII, parte I, fasc. V, pag. 453. Roma, 1902.

(5) *La bauxite.* Rass. Min., vol. XV, n. 15-18. Torino, 1902.

Nel caso poi che insieme ai minerali bauxitici si trovi in quantità non trascurabile il carbonato di calcio il processo d'attacco con l'acido solforico viene a complicarsi, non credendo seguibile il consiglio di Sainte Claire Deville di un trattamento preventivo a freddo di tali minerali con acido cloroidrico diluitissimo, poichè con il carbonato di calcio si asporterà anche in piccola parte dell'alluminio e del ferro, come giustamente osserva il Formenti. Non usando questo trattamento preventivo, nel residuo insolubile in acido solforico, oltre la silice, parte dell' anidride titanica e i minerali rimasti indecomposti, si avrà pure del solfato di calcio. Disgregando tale residuo con carbonati alcalini si formeranno, fra gli altri, il solfato e silicato alcalino e il carbonato di calcio. Se si aggiungesse, dopo fusione, acido cloroidrico è noto che si ripristinerebbe il solfato di calcio che resterebbe, in parte, indietro con la silice, e perchè ciò non avvenisse andrebbe prima con la lisciviazione eliminato il solfato alcalino, ma ciò facendo si asporta, per lo meno, della silice sotto forma di silicato alcalino, se non anche altri sali, pure alcalini, formatisi per la disgregazione dei silicati che potevano esser presenti. Quindi, come si vede, le determinazioni quantitative si complicano nel loro suddividersi e facilmente non riescono di grande esattezza.

Avendo io da analizzare alcuni campioni di minerali bauxitici provenienti dalle vicinanze di Pescina (comune Lecce de' Marsi), cioè dalla regione ormai classica per le bauxiti italiane, pensai se non fosse meglio, lasciato da parte il metodo comunemente usato dell'attacco con acido solforico, servirmi di quello della disgregazione con carbonato sodico-potassico E specialmente mi attenni a questo secondo metodo perchè le ricerche qualitative avevan dimostrato che: 1.° il titanio passava in parte in soluzione se si faceva il trattamento con acido solforico; 2.° alcuni dei campioni erano assai ricchi in carbonato di calcio; 3.° con la disgregazione rimaneva indietro soltanto la silice. Con il metodo della disgregazione si va incontro all'inconveniente di dare come alluminio proveniente da un minerale idrato (bauxite), anche quello che si ottiene per il disgregarsi di silicati alluminiferi. Ma questo inconveniente non si evita neppure con il metodo dell'attacco con acido solforico, essendo notorio che pure alcuni silicati, sovra tutto idrati (es. caolino, zeoliti ecc.), sono da esso decomposti. Riassumo qui brevemente il metodo dell'attacco con carbonato sodico-potassico togliendolo per la massima parte dal Fresenius [1] per comodo di coloro che volessero seguirlo.

Si fonde il minerale con carbonato sodico-potassico; si tratta la massa fusa con acido cloroidrico, si tira a secco a bagnomaria, si ritratta con acido cloroidrico concentrato per circa un'ora, onde si disciolga tutto il titanio, quindi si aggiunge acqua e si separa la silice che conviene, se non si era fatto prima nelle prove qualitative, saggiare per accertarsi che sia esente da

---

[1] *Traité d'analyse chimique quantitative.* Paris, 1879.

minerali non disgregabili col carbonato sodico-potassico. Nel filtrato si precipitano con idrato ammonico gli idrati di ferro, alluminio e titanio, si raccolgono e si sciolgono in acido cloroidrico, tirando poi quasi a secco a bagnomaria. Si riprende con acqua, si aggiunge carbonato sodico fino a reazione leggermente acida. Si aggiunge iposolfito sodico fino a che scompaia la colorazione violetta assunta dal liquido e si fa bollire per cacciare tutta l'anidride solforosa. Precipitano gli idrati di alluminio e titanio con lo zolfo liberatosi nella decomposizione dell'iposolfito. Si filtra nel filtrato si dosa il ferro, dopo aver decomposto l'iposolfito che possa esservi restato scaldando con aggiunta di acido cloridrico e dopo aver condotto il sale ferroso al massimo ossidando con acido nitrico. Il precipitato, contenente gli idrati di alluminio e di titanio e lo zolfo, si secca, si arroventa, si fonde con bisolfato potassico e si scioglie la massa fusa in acqua fredda.

Si riduce la soluzione ad essere leggermente acida con aggiunta di carbonato sodico; si scalda per alcune ore per far precipitare l'acido titanico che poi per filtrazione si separa, si secca e come anidride titanica si pesa. L'alluminio si dosa poi nel liquido filtrato precipitando con idrato ammonico.

Oltre queste determinazioni altre ho dovuto farne nelle mie analisi seguendo per ciascuna i metodi abituali. Dirò solo come non abbia determinato l'anidride carbonica separatamente dall'acqua nella prova per arroventamento (il suo sviluppo è nullo per il n. 1, piccolo per il 2 e 3, abbondante per il 4), come non abbia ricercato l'anidride vanadica e come le ricerche per l'anidride fosforica sieno state completamente negative.

I campioni da analizzare erano 4: i numeri 1 e 3 hanno un colore rosso-mattone e sono costituiti da materiale in parte pulverulento, in parte concrezionale pisolitico molto duro; i numeri 2 e 4 da un materiale pulverulento di colore rosso-roseo sporco.

I risultati analitici furono quelli che riporto nella seguente tabella:

	1	2	3	4
H_2O	1, 71	1, 74	1, 73	1, 57
Perdita per arrovent.	11, 07	10, 70	10, 97	15, 74
SiO_2	3, 98	9, 81	5, 98	6, 28
TiO_2	2, 06	1, 86	1, 39	2, 70
SO_3	tr.	tr.	0, 14	tr.
Al_2O_3	45, 86	43, 42	43, 41	41, 13
Fe_2O_3 (1)	35, 36	33, 02	35, 53	24, 81
CaO	0, 16	0, 25	0, 70	8, 24
MgO	tr.	tr.	tr.	tr.
	100, 20	100, 80	99, 85	100, 47

(1) Non fu determinato lo stato di ossidazione del ferro.

Sul campione n. 1 oltre le ricerche qualitative e le determinazioni eseguite su tutti gli altri volli farne alcune altre quantitative a determinare la solubilità del minerale nell'acido solforico e le proporzioni con le quali il titanio trattando il minerale con tale acido, restasse nel residuo e passasse in soluzione. I risultati sommarii sono quelli indicati nella colonna I e son posti a confronto con quelli già ottenuti (colonna II):

		I	II
SiO_2	. . . .	4, 08	3, 98
TiO_2	nel residuo . . .	1, 47	2, 06
	nella parte solubile	(0, 59)	
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	. . . .	81, 61	81, 22

I risultati sono quindi concordanti, salvo, s'intende, le lievi differenze compatibili in due analisi diverse, e dimostrano l'alluminio di questo campione esser tutto solubile in acido solforico e il titanio rimaner per la massima parte nel residuo.

Se si computano le percentuali date dalle quattro analisi precedenti su materiale essiccato a 110°, come per analisi industriali di minerali simili suole anche farsi (vedi analisi di John Pattinson fatte per la Irish Hill C.° di Antrim e quelle dell'Aichino per bauxiti italiane [1]), esse sarebbero:

	1	2	3	4
Perdita per arroventamento	11, 26	10, 89	11, 16	15, 99
SiO_2	4, 05	9, 98	6, 09	6, 38
TiO_2	2, 10	1, 89	1, 41	2, 74
SO_3	tr.	tr.	0, 14	tr.
Al_2O_3	46, 66	44, 18	44, 17	41, 78
Fe_2O_3	35, 97	33, 60	36, 17	25, 21
CaO	0, 16	0, 26	0, 71	8, 37
MgO	tr.	tr.	tr.	tr.
	100, 20	100, 80	99, 85	100, 47

E confrontandole con analisi di altri minerali bauxitici si vede che questi provenienti dai dintorni di Pescina possono ravvicinarsi a quelli che la Irish Hill C.° pone fra le bauxiti di 3.ª qualità con un tenore di allumina = 46,13 %.

Laboratorio di Mineralogia dell'Università.
Pisa, 17 gennaio 1903.

---

[1] Aichino. Op. cit.